

2P082

DFT 計算による色素増感太陽電池 Ru 色素の NCS 基を介した TiO₂ 表面吸着構造の安定性の比較

(NIMS MANA¹、JST-CREST²、京大 ESICB³、JST-PRESTO⁴)

○大谷優介^{1,2}、袖山慶太郎^{1,3}、韓礼元^{1,2}、館山佳尚^{1,2,3,4}

DFT study on stability of the adsorption structure of Ru dye on TiO₂ via NCS group for
dye-sensitized solar cell applications

(NIMS MANA¹、JST-CREST²、ESICB Kyoto Univ.³、JST-PRESTO⁴)

Yusuke Ootani^{1,2}、Keitaro Sodeyama^{1,3}、Liyuan Han^{1,2}、Yoshitaka Tateyama^{1,2,3,4}

【緒言】

色素増感太陽電池(Dye-sensitized Solar Cell : DSC)は半導体表面に塗布した色素が光を吸収し、励起した色素が電子を半導体へ注入することで発電する太陽電池である。従来のシリコン型太陽電池よりも安価に大量生産が可能であり、次世代の太陽電池としてその実用化が期待されている。これまで DSC のエネルギー変換効率向上に向けて様々な色素が開発されてきたが、中でも Ru 色素は高いエネルギー変換効率を発揮する色素として広く研究されてきた (図 1)。一般的に Ru 色素は COOH 基を介して吸着し、NCS 基は溶液やレドックスメディエータに接触しているとされている。電子を注入に関わる

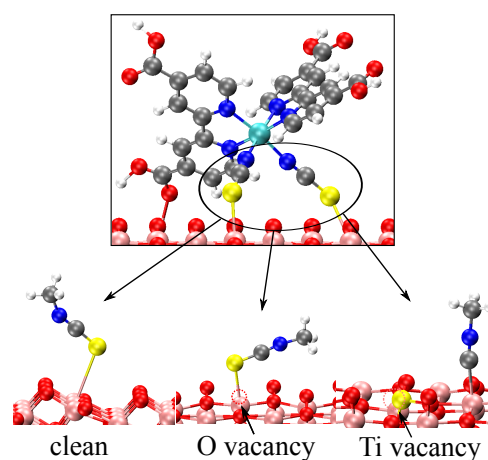


図 1. NCS 基を介して吸着する Ru 色素(N3)の模式図と NCS 基の吸着構造

LUMO は COOH 基を含むポリピリジル配位子に、レドックスメディエーターから電子を受け取る HOMO は NCS 基に広がっているため、この吸着構造はスムーズな電子移動過程にとって重要となる。多くの実験的、理論的研究において COOH 基が表面へ吸着するとしている一方で、一部の NCS 基が半導体である TiO₂ 表面に吸着しているという報告がある¹⁻³。これらの報告は主に X 線光電子分光スペクトル(XPS)の測定によるものであり、NCS 基の S 原子の内殻準位のシフトが観測されている。NCS 基の吸着は DSC のエネルギー変換効率を下げる要因となる。しかし、NCS 基の吸着は報告数が少ないことから実際に吸着しているのかは明確でなく、色素設計の際にも考慮されてこなかった。また、NCS 基の吸着サイトや吸着構造のなどの詳細な解析も報告されていない。

本研究では Ru 色素の NCS 基が TiO₂ 表面上へと吸着するかを調べるために、モデル分子(CH₃NCS)を用いて、DFT 計算で NCS 基の TiO₂ 表面吸着構造の探索を行った。また XPS の測定結果をアサインするために、吸着における S 原子の内殻電子束縛エネルギー(Core Electron Binding Energy : CEBE)の化学シフトの計算を行った。

【手法】

CH₃NCS のアナターゼ TiO₂(101)表面への吸着構造の計算は周期境界条件(Periodic boundary condition : PBC)の下で行った。NCS 基の吸着サイトとして表面 Ti、O サイト、O 欠損(V_O)、T(V_{Ti})欠損サイトを考慮した。また、NCS 基の吸着エネルギーと比較するために Ru 色素の COOH 基を模した Isonicotinic acid (PyCOOH)と DSC に用いられる溶媒、アセトニトリル(AN)の吸着エネルギーを計算した。これらの PBC 計算には CPMD を用いた。CEBE の化学シフトは(TiO₂)₃₈ クラスタモデルを用いて行った。CEBE は Kohn-Sham 軌道エネルギーで近似し、化学シフトは対象とする系と参照系との差 (= CEBE_{target} - CEBE_{reference})として計算した。CEBE の計算には Gaussian09 を用いた。

【結果と考察】

NCS 基は O サイトには吸着せず、Ti、V_O、V_{Ti} 欠損上へと吸着した。吸着構造を図 1 に示す。Ti 上へは 1.4 kcal/mol の吸着エネルギーで吸着した。V_O 上では隣の Ti 原子へと吸着し、V_{Ti} 上では S 原子が解離し、周囲の酸素原子と結合して、CH₃NC は Ti サイトへと吸着した。安定

表 1. S 原子の CEBE 化学シフトの計算値と実験値 (eV)

	Our results (CH ₃ NCS)			Exptl. (Ru 色素)
	Ti	V _O	V _{Ti}	
1s	0.43	1.17	6.98	8.8 ³
2p	0.48	1.22	6.23	0.7–0.6 ^{1,2}

構造が得られた 3 つの吸着様式に対して、S 原子の CEBE 化学シフトの計算を行った。表 1 に計算結果と対応する実験値を示す。2p レベルの結果を比較すると、Ti 上でのシフト値 0.48 eV が実験値と一致している。また、V_O 上では 1.22 eV と、実験値と同程度のシフトが得られた。Ti 上の吸着エネルギー(1.4 kcal/mol)が小さいことを考慮し、観測された 2p レベルの XPS シフトを Ti、V_O への吸着へアサインした。一方、1s レベルでは V_{Ti} 上のシフト 6.98 eV が実験値と同程度であることから 1s レベルの XPS シフトを V_{Ti} にアサインした。最後に、吸着エネルギーの比較を行った。COOH 基、AN の吸着エネルギーは 14.6、9.2 kcal/mol であり、NCS 基(1.4kcal/mol)よりも大きく NCS 基の吸着は少数であること確認された。

以上の結果から、真空中においては XPS 測定の実験が示すように NCS 基の吸着は少数存在し、溶媒中では AN の吸着と競合するため、ほぼ存在しないということがわかった⁴。

【参考文献】

- [1] E. M. J. Johansson *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 22256.
- [2] L. C. Mayor *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2008**, 129, 114701.
- [3] M. Honda *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 17033.
- [4] Y. Ootani, K. Sodeyama, L. Han, Y. Tateyama, submitted.